

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212089

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50	Z	7306-4H		
67/22	F	7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 3	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-6537	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)1月19日	(72)発明者	小林 万里子 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(72)発明者	大橋 豊史 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】 フタロシアニン系光導電性組成物

(57)【要約】

【構成】 無置換フタロシアニン誘導体100重量部に
対し、1個～3個のハロゲン原子置換あるいはニトロ基
置換フタロシアニン誘導体の0.001～5重量部及び
少なくとも4個の電子吸引性の置換基をもつフタロシア
ニン誘導体を0.01～10重量部の組成比率で混合
し、ミリング処理して得られるフタロシアニン系光導電
性組成物。

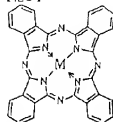
【効果】 上記光導電性組成物を用いた感光層は、入力
光が、デジタル的であってもアナログ的であっても、出
力信号はデジタル的に出力でき、デジタル記録方式の電
子写真に使用できるとともに、従来のPPC(アナログ
光入力)用感光体に使用してもエッジのシャープな高画
質画像を得ることができる。

1

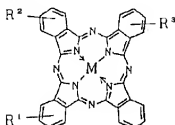
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示される化合物100重量部に対して、式(2)で示される化合物0.01〜5重量部及び式(3)で示される化合物を0.01〜10重量部の組成比率で、ミリング処理することにより得られるフタロシアニン系光導電性組成物。

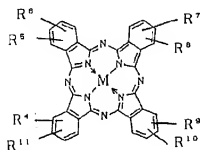
【化1】



(1)



(2)



(3)

(上記式中、Mは、水素原子又はフタロシアニンと共有結合もしくは配位結合し得る原子または化合物を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表すが、少なくとも1つはハロゲン原子或いはニトロ基である。 $R^1 \sim R^{11}$ は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子又は電子吸引性基を表すが、少なくとも4つはハロゲン原子又は電子吸引性基である)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真業界において使用される光入力に対してデジタル的に反応する感光体(以下、デジタル感光体という)に用いられるフタロシアニン系組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、電子写真方式とそれに使用される感光体には、単純な光導電体に近いものが用いられ、所謂カルソソンの感光体から出発して、Se系の

2

アモルファス状態の感光層や、シリコンのアモルファス層や、Seのアモルファス層と類似させて作られたZnOの結着層等が使用されてきた。近時、有機半導体を使用した所謂機能分離型の感光層も使用されるようになってきたが、何れの電子写真方式も、その生い立ちがアナログ的な概念に基づいて発展してきたため、入力光量と相似する量の光電流が流れるように選択された材料を使用するものであった。

【0003】近年、電子写真技術とコンピュータ・通信

10 技術が結合するようになったため、プリンターやファクシミリが電子写真記録方式に急激に変ってきた。これに伴い、電子写真記録方式も、従来のP/C用アナログ記録方式よりもデジタル記録方式が望まれるようになった。特開平1-169454号公報には、デジタル光入力用感光体の概念が述べられているが、この感光体を使用できる材料に関しては具体的には述べられていない。

【0004】

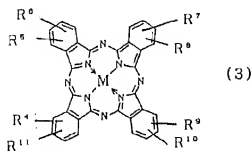
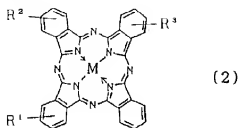
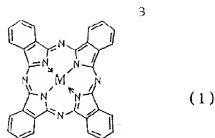
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コンピュータアウトの情報処理や、画像をデジタル分解して処理するコンピュータマシンなどに必要とされる、入力光に対してデジタル的に反応するフタロシアニン系光導電性組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(1)で示される化合物100重量部に対して、式(2)で示される化合物を0.001〜5重量部及び式(3)で示される化合物を0.01〜10重量部の組成比率で混合し、ミリング処理することにより得られるフタロシアニン系光導電性組成物である。

30 【0006】

【化2】



【0007】(上記式中、Mは、水素原子又はフタロシアニンと共有結合もしくは配位結合し得る原子又は化合物を表し、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子又はハロゲン原子、ニトロ基を表すが、少なくとも1つは、ハロゲン原子或いはニトロ基である。 $R^4 \sim R^{11}$ は、同一又は異なり、水素原子、ハロゲン原子又は電子吸引性基を表すが、少なくとも4つはハロゲン原子又は電子吸引性基である)

【0008】式(1)、式(2)及び式(3)のフタロシアニン環におけるMとしては、例えば、水素原子、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、スズ、鉛、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ケイ素又はこれらの金属の酸化物若しくはハロゲン化合物が挙げられる。好ましくは、水素原子、銅、コバルト、鉛、ニッケル、チタニル、バナジル、マグネシウムであり、更に好ましくは、水素原子、銅、チタニル、バナジル、マグネシウムである。本発明の式(2)の化合物のうち、好ましい化合物は、 $R^1 \sim R^3$ のうち1つ又は2つ、更に好ましくは、水素原子、銅、チタニル、バナジル、マグネシウムである。本発明の式(2)の化合物は、又、ハロゲン原子としては、臭素、フッ素、塩素が好ましく、更に好ましくは塩素である。

【0009】本発明の式(1)の化合物と式(2)の化合物とを混合したフタロシアニン系混合物の混合割合は、式(1)の化合物100重量部に對し、式(2)の化合物が0.001~5重量部であり、好ましくは0.

001~3重量部である。フタロシアニン系混合物は、式(1)の化合物及び式(2)の化合物を混合し得ることもできるが、一般的製造法としては、フタロシアニン合成の際に用いるフタロシアニン環を形成し得る原料化合物(以下化合物Aとする)とハロゲン原子又はニトロ基によって置換された上記の原料化合物(以下化合物Bとする)を用いてフタロシアニンを形成させることによっても製造される。化合物Aと化合物Bとの組成割合は、化合物A100重量部に対して化合物B0.001~5重量部であり、好ましくは0.001~3重量部である。

【0010】フタロシアニン系混合物は、化合物Aと化合物Bが上記組成割合であれば、どのような製法でもよく、例えばフタロシアニン環を形成し得る有機化合物及びフタロシアニンを合成する場合に必要な補助化合物として、触媒、金塩塩または水素供与体、尿素などの窒素供与体を不活性溶剤中で加熱撹拌することにより得られる。

【0011】フタロシアニン環を形成し得る有機化合物としては、フタル酸、無水フタル酸、フタルアミド、フタル酸モノアミド、フタルイミド、オルソシアノベンゼンアミド、フタロジニトリル、アミノイミノイソインドレニン、ホリアミノイミノイソインドレニンなどがある。無金属フタロシアニンを得る場合にはシクロヘキシルアミンなどの水素供与体を用い、金属フタロシアニンを得る場合には塩化第一銅のような金属塩を使用することによってフタロシアニン環を合成する。なお、フタル酸などによってアザボロフィン核を形成するのに必要な窒素原子を欠いている有機化合物の場合には、モリブデン酸アンモニウムの触媒と、尿素のような窒素供与体とを加熱撹拌することによりフタロシアニン環を得る。

【0012】本発明の式(3)の化合物の置換基としては、ハロゲン原子又は電子吸引性基が用いられ、電子吸引基としては、ニトロ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基などが挙げられ、置換基としてはニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子が好ましく、ニトロ基、ハロゲン原子が更に好ましい。ハロゲン原子又は電子吸引性の置換基の数としては、4~8個が好ましく、4~6個が更に好ましい。

【0013】フタロシアニン系混合物と式(3)の化合物の組成割合は、式(1)の化合物の100重量部に対して、式(3)の化合物が0.01~10重量部であり、好ましくは0.01~5重量部である。

【0014】本発明のフタロシアニン系組成物の製造法としては、フタロシアニン系混合物と式(3)の化合物をミリング処理することによって製造される。本発明のミリング処理としては、上記記号のフタロシアニン系混合物と式(3)の化合物をボールミル、アトライター、サンドミル、ニーダー等の機械的混合機を用い、温度は室温から200℃まで、時間は0.5~200時間で行

う。

【0015】また、本発明のミリング処理においては、上記割合のフタロシアニン系混合物と式(3)の化合物をあらかじめ顔料化と称される処理(アシッドペースティング法、アシッドスラリー法など)を行い、混合系としたものでも使用できる。

【0016】本発明のフタロシアニン系組成物を電子写真感光体として使用するには、結着剤樹脂、溶剤等とともに、ボールミル、アトライター等の混練分散機で均一に分散させ、導電性支持体上に塗布して、感光層を形成させる。

【0017】すなわち、この光導電性組成物を電子写真感光体に通常用いられるアルミニウム板、導電処理した紙、プラスチックなどの導電性支持体上に塗布し、感光層を形成させる。必要ならば光導電性組成物に溶剤を加えて粘度を調整し、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、リパースコート、スプレーコート、ホットコート、スクイズコート、グラビアコートなどの塗布方式で塗布し被膜を形成させる。塗布後、感光層として十分な帯電電位をもつことができるように適当に乾燥を行う。

【0018】結着剤樹脂としては、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、キシレン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリカーボネート樹脂、繊維素誘導体などの体積固有抵抗が $10^7 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁性を有する結着性樹脂又はポリビニルカルバザールなどの結着剤樹脂が挙げられる。

【0019】本発明の方法により得られた電子写真感光体は、樹脂/光導電性材料が重量比で1以上であり、例えば、酸化亜鉛を用いた感光体の場合に比べ樹脂量が多く、被膜の物理的強度が高く、可塑性に富む感光体である。また、本発明の電子写真用感光体は、導電性支持体との接着性が大きい、耐湿性が良好である、経時変化が少ない、毒性上の問題が少ない、製造が容易であり安価であるなどの実用上優れた特徴を有するものである。

【0020】上記のようにして得た本発明のフタロシアニン系組成物を用いた電子写真用感光体(以下、本発明の感光体とする)は、従来の感光体の場合に比し、特異的な光電流の流れ方を有するためデジタル感光体として用いることができる。

【0021】すなわち、従来の感光体は入力光量に応じた量の光電流が流れるのに対して、本発明の感光体はある入力光量までは光電流が流れないが、又は極少量であり、その光量を越えた直後から急激に光電流が流れるものである。デジタル記録は画像階調をドット面積によって表現するため、この記録方式に使用される感光体の光感度特性は上記のものが好ましい。なぜなら、レーザースポットを光学系で正確に変調したとしても、スポットそのものの光量の分布やハローは原理的に避けられない

ので、光エネルギー(入力光量)の変化を段階的にひろう従来の感光体では、光量変化によってドットパターンが変化し、ノイズとしてカブリの原因になるからである。従って、本発明のフタロシアニン系組成物は、デジタル感光体に有利な感光材料である。以下、実施例により本発明を説明する。式中「部」は重量部を示す。

【0022】

【実施例】

実施例1

4-クロロ無水フタル酸0.02部、無水フタル酸18部、尿素31部、塩化第二銅5.1部、モリブデン酸アンモニウム0.2部及びニトロベンゼン150部を190℃の反応温度で5時間加熱撹拌し、得られた混合物をろ過し、メタノールで十分洗浄した後、1N塩酸水溶液1,000部の中で1時間煮沸し、熱めろ過した。十分な水でろ液が中性となるまで洗浄した後、更に1N水酸化ナトリウム水溶液1,000部の中で1時間煮沸した。直ちに熱めろ過し、十分な水でろ液が中性となるまで洗浄した。110℃にて乾燥し、銅フタロシアニン系混合物(A)14部を得た。この銅フタロシアニン系混合物(A)10部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部とをボールミリングによって、80℃で30時間処理し、フタロシアニン系組成物9.5部を得た。

【0023】実施例2

実施例1で得た銅フタロシアニン系混合物(A)10部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部とを硫酸100部に溶解した。次いで、この酸溶液を水110部と水410部の水中に下滴し、再沈殿させた後、ろ過し、十分な水でろ液が中性となるまで洗浄した。110℃にて乾燥し、得られた混合物を実施例1と同様にボールミリングによって、80℃で30時間処理し、フタロシアニン系組成物9.8部を得た。

【0024】実施例3

実施例1で得た銅フタロシアニン系混合物(A)10部とオクタクロロ銅フタロシアニン0.1部とをサンドミルによって、室温で150時間処理し、フタロシアニン系組成物9.3部を得た。

【0025】実施例4

4-ニトロ無水フタル酸0.18部、無水フタル酸18部、尿素31部、塩化第二銅5.1部、モリブデン酸アンモニウム0.2部及びアルギルベンゼン150部の混合物を190℃の反応温度で5時間加熱撹拌した後、実施例1と同様な操作で銅フタロシアニン系混合物(B)18部を得た。この混合物(B)10部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.3部を実施例2と同様に硫酸で処理した。その後、ボールミルにより、80℃で30時間処理してフタロシアニン系組成物9.3部を得た。

【0026】実施例5

4-クロロフタロニトリル0.8部、フタロニトリル29部、シクロヘキシルアミン3部及びニトロベンゼン1

00部から実施例1と同様な操作で得た無金属フタロシアニン系混合物(C)10部とテトラニトロ無金属フタロシアニン0.1部を実施例2と同様に酸処理した後、ボールミルにより、60℃で30時間処理してフタロシアニン系組成物9.6部を得た。

【0027】実施例6

実施例5で得たフタロシアニン系混合物(C)10部とテトラニトロ無金属フタロシアニン0.2部を実施例2と同様に酸処理した後、アトライターにより、室温で70時間処理してフタロシアニン系組成物9.3部を得た。

【0028】上記実施例1～6で得られたフタロシアニン系組成物の各化合物の割合は、FID-マススペクトルの親ピーク強度を用いた検量線法により求めた。各組成物における式(1)の化合物100部に対する式(2)及び式(3)の化合物の割合を第1表に示した。

【0029】

【表1】

第1表

実施例	式(1)	式(2)	式(3)
1	100	0.1	2.0
2	100	0.1	2.0
3	100	0.1	1.0
4	100	0.9	2.5
5	100	0.5	1.0
6	100	0.5	2.0

【0030】試験例

以上のようにして得られたフタロシアニン系組成物を以下のようにして電子写真感光体とした。フタロシアニン系組成物0.8部をポリエステル樹脂溶液(アルマテックス、P645、三井東圧社製)2.8部、メラミン樹脂(コーバン、20HS、三井東圧社製)1部及びシクロヘキサノン14部からなる組成物に、ガラスビーズ30部と共に入れ、ペイントミキサーにより4時間分散し、感光体塗液を得た。次にこの感光体塗液を厚さ90ミクロンのアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が15ミクロンになるように塗布し、200℃で3時間放置し、電子写真感光体を得た。

【0031】得られた感光体は感光体評価装置(シンシアー55、ジェンテック社製)を用いて光感度特性を評

価した。+6.0KVの電圧でコロナ帯電させ、感光体の表面電位が急激に低下する屈曲点の時間(秒)を暗減衰時間とした。光特性は次のように定義した。光強度が異なった780nmの単色光を帯電させた感光体に各々照射し、各光強度に対する光減衰曲線(表面電位対照射時間)を各々測定し、その曲線の一定時間照射(ここでは0.5秒)後における表面電位を各々光エネルギーに対してプロットした。

【0032】表面電位を初期帯電とほぼ同じ程度に維持できる光エネルギーのうち最大の光エネルギーをE₁、表面電位を残留電位程度(約30V)までに低下させることのできる光エネルギーのうち最小の光エネルギーをE₂とした。E₁が小さい程、光感度がよく、かつE₂-E₁の差ΔEが小さい程デジタル的に反応する感光体となり得る。本評価法においては、ΔEが2.0μJ/cm²以下ではデジタル感光体が可能であり、それ以上をアナログ感光体と考えることができる。なお、比較のために次の比較例も含わせて評価した。

【0033】比較例1

20 無置換銅フタロシアニンを実施例1と同様にボールミルにより、80℃、30時間処理することにより得たフタロシアニン。

【0034】比較例2

無置換銅フタロシアニン10部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部を実施例3と同様にサンドミルによって、室温で150時間処理することにより得たフタロシアニン系組成物。

【0035】比較例3

実施例1で得た銅フタロシアニン系混合物(A)10部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部とを硫酸100部に溶解した。次いで、この酸溶液を水110部と水410部の水中に滴下し、再沈殿させた後、ろ過し、十分な水でろ液が中性となるまで洗浄し、110℃にて乾燥して得たフタロシアニン系組成物。

【0036】実施例1～6、比較例1、2、3を前述の評価法に従って評価した結果を第2表に示した。なお、比較例1及び2のサンプルの暗減衰時間は、屈曲点を示さないため、初期表面電位が1/2となる時間(秒)とした。

【0037】

【表2】

第2表

	暗減衰時間 (秒)	E_1 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	E_2 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	ΔE (E_2-E_1) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残留電位 (V)	
実	1	120	2.0	5.0	3.0	20
	2	45	2.0	4.5	2.5	25
施	3	85	4.5	12	7.5	30
	4	70	2.0	5.0	3.0	25
例	5	40	0.9	1.9	1.0	20
	6	60	1.0	2.5	1.5	20
比較 例	1	200以上	0.4	210	209.6	320
	2	50	0.1	64.5	64.4	30
	3	20	5.0	30.0	25.0	20

【0038】

【発明の効果】本発明のフタロシニン系組成物は絶縁性バインダーなどにより薄層化した感光層で、光電流が特異な流れ方をするため、すなわち、入力光がアナログ光であってもデジタル光であってもデジタル信号として*

*出力できるもので、デジタル記録方式の電子写真用感光体に使用できると共に、従来のPPC（アナログ光入力）用感光体に使用してもエッジのシャープな高画質画像を実現できる。